

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-281268

(43)Date of publication of application : 07.10.2004

(51)Int.Cl.

H01M 8/04
// H01M 8/10

(21)Application number : 2003-072126

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 17.03.2003

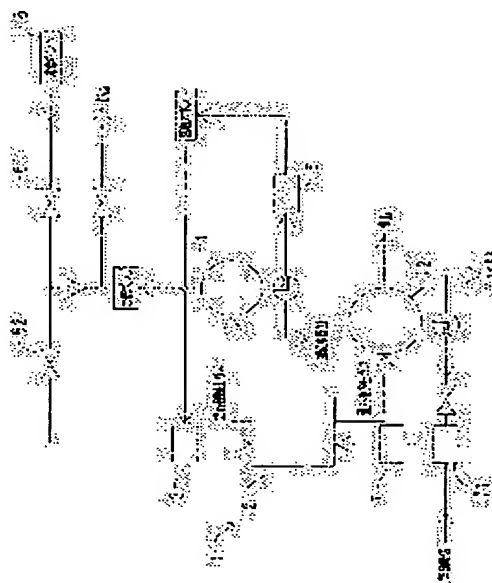
(72)Inventor : MIURA FUSAYOSHI
MORIMOTO TOMO
TAKAHASHI TAKESHI
OCHI TSUTOMU

(54) OPERATING METHOD OF FUEL CELL AND FUEL CELL SYSTEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an operating method of a fuel cell having less deterioration of a cell performance even at an operation for a long period of time, and also, to provide a fuel cell system capable of easily implementing the above operating method.

SOLUTION: In the operating method of the fuel cell structured by laminating through a separator a plurality of electrode jointed bodies consisting of a fuel electrode supplied with fuel gas including hydrogen, an oxygen electrode supplied with oxidant gas including oxygen and an electrolyte mounted between the fuel electrode and the oxygen electrode, at least either deoxidization treatment to reduce oxygen concentration or dehydrogenation peroxide treatment to reduce hydrogen peroxide concentration is applied at least either the fuel gas or fuel electrode side out gas exhausted from the fuel electrode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

水素を含む燃料ガスが供給される燃料極と、酸素を含む酸化剤ガスが供給される酸素極と、該燃料極と該酸素極との間に挟装された電解質とからなる電極接合体がセパレータを介して複数個積層されて構成された燃料電池の運転方法であって、前記燃料ガス、および前記燃料極から排出される燃料極側出ガスの少なくとも一方に、酸素濃度を低下させる脱酸素処理、および過酸化水素濃度を低下させる脱過酸化水素処理の少なくとも一方を施すことを特徴とする燃料電池の運転方法。

【請求項 2】

前記脱酸素処理は、触媒による酸素の還元処理である請求項 1 に記載の燃料電池の運転方法。

10

【請求項 3】

前記脱過酸化水素処理は、触媒による過酸化水素の還元処理である請求項 1 に記載の燃料電池の運転方法。

【請求項 4】

前記燃料ガスを、燃料極側加湿器により加湿した後、前記燃料極へ供給し、該燃料極側加湿器において、該燃料ガスに前記脱酸素処理および前記脱過酸化水素処理の少なくとも一方を施す請求項 1 に記載の燃料電池の運転方法。

【請求項 5】

前期燃料極側加湿器の加湿水には、酸素濃度を低下させる脱酸素処理および過酸化水素濃度を低下させる脱過酸化水素処理の少なくとも一方が施されており、該加湿水にて加湿することにより、前期燃料ガスに前記脱酸素処理および前記脱過酸化水素処理の少なくとも一方を施す請求項 4 に記載の燃料電池の運転方法。

20

【請求項 6】

水素を含む燃料ガスが供給される燃料極と、酸素を含む酸化剤ガスが供給される酸素極と、該燃料極と該酸素極との間に挟装された電解質とからなる電極接合体がセパレータを介して複数個積層されて構成された燃料電池と、前記燃料ガスおよび前記燃料極から排出される燃料極側出ガスの少なくとも一方の流路に設置され、該燃料ガスおよび該燃料極側出ガスの少なくとも一方の酸素濃度を低下させる脱酸素処理手段、および、前記燃料ガスおよび前記燃料極から排出される燃料極側出ガスの少なくとも一方の流路に設置され、該燃料ガスおよび該燃料極側出ガスの少なくとも一方の過酸化水素濃度を低下させる脱過酸化水素処理手段、の少なくとも一方と、を備える燃料電池システム。

30

【請求項 7】

前記脱酸素処理手段は、酸素を還元処理する触媒である請求項 6 に記載の燃料電池システム。

【請求項 8】

前記脱過酸化水素処理手段は、過酸化水素を還元処理する触媒である請求項 6 に記載の燃料電池システム。

40

【請求項 9】

さらに、前記燃料ガスを加湿する燃料極側加湿器を備え、該燃料極側加湿器は、該燃料ガスの酸素濃度を低下させる脱酸素処理手段、および該燃料ガスの過酸化水素濃度を低下させる脱過酸化水素処理手段の少なくとも一方を有する請求項 6 に記載の燃料電池システム。

【請求項 10】

前期燃料極側加湿器の加湿水には、酸素濃度を低下させる脱酸素処理および過酸化水素濃度を低下させる脱過酸化水素処理の少なくとも一方が施されており、該加湿水が前記脱酸素処理手段および前記脱過酸化水素処理手段の少なくとも一方となる請求項 9 に記載の燃料電池システム。

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池の運転方法および燃料電池システムに関する。

【0002】

【従来の技術】

ガスの電気化学反応により電気を発生させる燃料電池は、発電効率が高く、排出されるガスがクリーンで環境に対する影響が極めて少ない。そのため、近年、発電用、低公害の自動車用電源等、種々の用途が期待されている。燃料電池は、その電解質により分類することができ、例えば、リン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池、固体酸化物型燃料電池、固体高分子型燃料電池等が知られている。

10

【0003】

なかでも、固体高分子型燃料電池は、80℃程度の低温で作動させることができ、大きな出力密度を有する。固体高分子型燃料電池は、通常、プロトン導電性のある高分子膜を電解質とする。電解質となる高分子膜の両側にそれぞれ燃料極、酸素極となる一対の電極が設けられ電極接合体が構成される。この電極接合体をセパレータで挟持した単セルが発電単位となる。そして、水素や炭化水素等の燃料ガスが燃料極に、酸素や空気等の酸化剤ガスが酸素極にそれぞれ供給され、ガスと電解質と電極との三相界面における電気化学反応により発電する。電解質となる高分子膜は、水を含む状態でのプロトン導電性を有する。高分子膜のプロトン導電性を維持するため、通常、燃料ガスおよび酸化剤ガスは、それぞれ加湿器にて加湿された後、各々の電極へ供給される。

20

【0004】

燃料電池の酸素極では、電池反応により水が生成する。生成水は電気浸透や拡散によって両電極間を移動し、燃料極および酸素極から排出される。一般に、燃料電池システムでは、燃料ガス等の流路となる配管やマニホールド、加湿器等の装置の材料として、耐食性の高いステンレス材料等の金属材料が用いられる。しかし、電池の運転状態によっては、配管等に用いられる金属材料から、加湿水や生成水へ金属イオンが溶出する、いわゆる金属材料の腐食が生じる場合がある。

【0005】

例えば、固体高分子型燃料電池では、溶出した金属イオンが、電解質や電極を構成する高分子中のスルホン酸基のプロトンとイオン交換する。これにより、高分子膜のプロトン導電性が阻害され、電解質膜の抵抗が増加する。また、電極における電気化学反応も阻害される。その結果、長期間の運転により、電池性能が低下してしまう。

30

【0006】

また、溶出した金属イオンが燃料極で還元され金属として析出したり、水酸化物や酸化物となって酸素極に析出するおそれもある。電極に金属等が析出すると、電極面積が減少して電気化学反応を阻害する。そのため、電池の分極が増加し、上記同様に電池性能が低下する。

【0007】

このように、燃料電池では、長期間の運転における耐久性が問題となる。燃料電池の耐久性を向上させる試みとして、例えば、高負荷での運転や酸性溶液による洗浄等により、電池性能を回復させる方法が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。

40

【0008】

【特許文献1】

特開2001-85037号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特許文献1に開示された回復方法は、電池性能が低下した燃料電池を回復させる方法である。つまり、燃料電池の長期間の運転において、積極的に電池性能の低下を抑制する方法ではない。

50

【 0 0 1 0 】

本発明者は、燃料電池の耐久性を向上させるべく、種々の検討を重ねた結果、燃料極側における金属材料の腐食が、燃料電池の耐久性に関係するという知見を得た。ここで、「燃料極側」とは、燃料ガスおよび燃料極から排出される燃料極側出ガスの流路となる配管、加湿器、気液分離器等の、燃料極の上流側および下流側に配置される一連の装置を含む概念である。燃料極側は還元雰囲気となっている。そのため、従来、燃料極側における腐食性は、酸素極側における腐食性に比べて小さいと考えられていた。つまり、燃料極側での金属材料の腐食は、あまり問題にされなかった。しかしながら、本発明者は、還元雰囲気であっても金属材料の腐食が促進される場合があることを見いだした。例えば、還元雰囲気における所定の条件下では、ステンレス材料の表面の不動態膜が不安定な状態となり、腐食速度が大きくなってしまう。

10

【 0 0 1 1 】

本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、燃料極側での金属材料の腐食を抑制することで、長期間運転した場合でも電池性能の低下が少ない燃料電池の運転方法を提供することを課題とする。また、そのような燃料電池システムを提供することを課題とする。

【 0 0 1 2 】

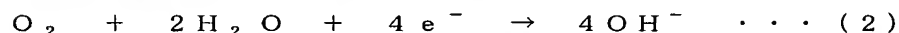
【課題を解決するための手段】

本発明者は、燃料極側における金属材料の腐食メカニズムを以下のように考えた。例えば、ステンレス材料の酸化反応は式(1)で表される。

20

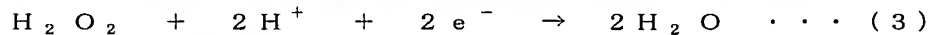


一方、燃料ガス等に酸素が存在する場合、その酸素が式(2)に表されるように還元され、腐食の還元反応を受け持つことになる。



また、通常の電池反応では、水素と酸素とから水が生成される。しかし、燃料電池の運転条件等によっては、酸素極における酸素の還元が2電子反応で止まってしまい、過酸化水素が生成されることがある。生成された過酸化水素は、生成水やクロスリークした酸素とともに、酸素極から燃料極へ移動する。よって、燃料極から排出される燃料極側出ガス中に過酸化水素が混入する場合がある。燃料極側出ガス中の過酸化水素は、式(3)で表されるように還元され、酸素と同様に腐食の還元反応を受け持つことになる。

30



このように、酸素等の存在下では、上記式(1)と、式(2)および式(3)との混成電位で、ステンレス材料の腐食は進行する。

【 0 0 1 3 】

図1に、ステンレス材料の電流－電位曲線を模式的に示す。図1中実線で示すように、ステンレス材料では、電位の上昇とともに電流は増加するが、ある電位を超えると、表面に不動態膜が形成されるため、電流は急激に小さくなる。例えば、酸化雰囲気では、酸素の分圧が高いため、酸素等の還元反応の電位－電流曲線は、破線(A)のようになる。したがって、鉄の酸化反応と酸素等の還元反応との混成電位で決まる腐食電位(E_a)は、貴となり、腐食電流(I_a)は小さい。一方、燃料極側のような還元雰囲気では、酸素等の還元反応の電位－電流曲線は、卑な電位に移行し、破線(B)のようになる。そのため、鉄の酸化反応と酸素等の還元反応との混成電位で決まる腐食電位(E_b)は卑となり、腐食電流(I_b)は大きくなる。つまり、酸素等が微量に存在する還元雰囲気では、ステンレス材料の腐食速度は大きいことがわかる。

40

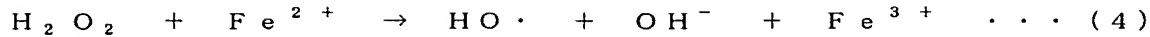
【 0 0 1 4 】

ところが、さらに酸素等を少なくした場合には、酸素等の還元反応の電位－電流曲線は、さらに卑な電位に移行し、破線(C)のようになる。その結果、腐食電流(I_c)は小さくなる。つまり、燃料ガスや燃料極側出ガスに含まれる酸素や過酸化水素をできるだけ少なくすれば、金属材料の腐食を抑制することができると考えられる。

【 0 0 1 5 】

50

また、過酸化水素は、式（４）、（５）に示すように、金属イオンの存在下で分解し、ラジカルとなる。



生成したラジカルにより、電極、電解質、セパレータ等が損傷を受けると考えられる。したがって、ラジカル発生による電池性能の低下を抑制するためにも、過酸化水素をできるだけ除去することが望まれる。

【００１６】

本発明の燃料電池の運転方法は、水素を含む燃料ガスが供給される燃料極と、酸素を含む酸化剤ガスが供給される酸素極と、該燃料極と該酸素極との間に挟装された電解質とからなる電極接合体がセパレータを介して複数個積層されて構成された燃料電池の運転方法であって、前記燃料ガス、および前記燃料極から排出される燃料極側出ガスの少なくとも一方に、酸素濃度を低下させる脱酸素処理、および過酸化水素濃度を低下させる脱過酸化水素処理の少なくとも一方を施すことを特徴とする（請求項１に対応）。

10

【００１７】

すなわち、本発明の運転方法では、燃料ガスおよび燃料極側出ガスの少なくとも一方（以下、適宜「燃料ガス等」と称す。）に含まれる酸素および過酸化水素の少なくとも一方（以下、適宜「酸素等」と称す。）の濃度をできるだけ低くして燃料電池を運転する。本発明の運転方法における「脱酸素処理」は、燃料ガス等の酸素濃度を積極的に低下させる処理の他、酸素濃度の上昇を抑制するという消極的な処理をも含む。同様に、「脱過酸化水素処理」は、燃料ガス等の過酸化水素濃度を積極的に低下させる処理の他、過酸化水素濃度の上昇を抑制するという消極的な処理をも含む。

20

【００１８】

燃料ガスには、その純度によって微量の酸素が含まれている場合がある。また、加湿水中の溶存酸素が燃料ガスに混入する場合もある。さらに、配管や樹脂シール部等から燃料ガスに酸素が混入する場合もある。したがって、燃料ガスに対して脱酸素処理を施すことにより、燃料ガスの酸素濃度を低く維持することができる。その結果、燃料極側における金属材料の腐食を効果的に抑制することができる。

【００１９】

また、燃料極から排出される燃料極側出ガスから、気液分離により取り出された水素を、再び燃料ガスとして利用する場合がある。この場合には、燃料極側出ガスに対して、脱酸素処理および脱過酸化水素処理の少なくとも一方（以下、適宜「脱酸素処理等」と称す。）を施すと有効である。上述したように、燃料極側出ガスには、酸素に加え過酸化水素が含まれているおそれがある。そのため、燃料極側出ガスに対して、脱酸素処理等を施すことで、燃料極側出ガスの酸素等の濃度を低くすることができる。その結果、燃料極側における金属材料の腐食を効果的に抑制することができる。また、脱過酸化水素処理を施すことにより、過酸化水素からのラジカル生成も抑制されるため、電解質等の損傷が少なくなる。なお、燃料極側出ガスが合流した燃料ガスに対して脱酸素処理等を施した場合も同様である。

30

【００２０】

燃料極側出ガスに対して脱酸素処理等を施すことで、燃料極側出ガスから気液分離により取り出された燃料極側回収水における酸素等の濃度も低くすることができる。この場合、燃料極側出ガスを、水分を含むガス状態で脱酸素処理等してもよく、また、燃料極側出ガスを気液分離して得られた燃料極側回収水を脱酸素処理等してもよい。これより、燃料極側回収水を加湿水として再利用することが可能となる。なお、本明細書における「燃料極側出ガス」は、水素等の気体と燃料極側回収水との両方を含んだ概念である。

40

【００２１】

このように、本発明の燃料電池の運転方法によれば、燃料極側における金属材料の腐食を効果的に抑制することができるため、長期間運転した場合であっても、電池性能の低下は少ない。

50

【0022】

本発明の燃料電池の運転方法では、脱酸素処理として、触媒による酸素の還元処理を採用することができる（請求項2に対応）。また、脱過酸化水素処理として、触媒による過酸化水素の還元処理を採用することができる（請求項3に対応）。後に詳しく説明するが、燃料ガス等を所定の触媒と接触させることにより、燃料ガス等に含まれる酸素や過酸化水素は分解され水となる。よって、触媒を用いることにより、燃料ガス等の酸素等の濃度を容易に低減することができる。

【0023】

本発明の燃料電池の運転方法では、燃料ガスを、燃料極側加湿器により加湿した後、燃料極へ供給し、該燃料極側加湿器において、該燃料ガスに脱酸素処理および脱過酸化水素処理の少なくとも一方を施す態様を採用することができる（請求項4に対応）。上述したように、固体高分子型燃料電池では、電解質となる高分子膜のプロトン導電性を維持するため、燃料ガスを加湿した後に燃料極へ供給することが多い。この場合、燃料極側加湿器の加湿水から酸素が燃料ガスに混入するおそれがある。また、燃料極側出ガスを燃料ガスや加湿水として再利用する場合には、燃料極側出ガス中の酸素あるいは過酸化水素が燃料ガスに混入するおそれもある。本態様では、燃料極側加湿器において、燃料ガスに脱酸素処理等を施す。そのため、燃料ガスの加湿と、脱酸素処理等とを一つの装置で行うことができる。つまり、脱酸素処理等を施すための装置を別途設置することなく、燃料ガス中の酸素等の濃度を低く維持することができる。

【0024】

また、燃料ガスを加湿する上記態様を採用する場合、燃料極側加湿器の加湿水には、酸素濃度を低下させる脱酸素処理および過酸化水素濃度を低下させる脱過酸化水素処理の少なくとも一方が施されており、該加湿水にて加湿することにより、燃料ガスに脱酸素処理および脱過酸化水素処理の少なくとも一方を施すことが望ましい（請求項5に対応）。すなわち、予め加湿水の酸素等の濃度を低くしておくことで、加湿水からの酸素等の混入を有効に抑制することができる。また、加湿水の酸素等の濃度が低いため、燃料極側加湿器における金属イオンの溶出も抑制される。なお、本態様における脱酸素処理等は、燃料ガスにおける酸素等の濃度の上昇を抑制するという消極的な処理の一つである。

【0025】

本発明の燃料電池システムは、水素を含む燃料ガスが供給される燃料極と、酸素を含む酸化剤ガスが供給される酸素極と、該燃料極と該酸素極との間に挟装された電解質とからなる電極接合体がセパレータを介して複数個積層されて構成された燃料電池と、前記燃料ガスおよび前記燃料極から排出される燃料極側出ガスの少なくとも一方の流路に設置され、該燃料ガスおよび該燃料極側出ガスの少なくとも一方の酸素濃度を低下させる脱酸素処理手段、および、前記燃料ガスおよび前記燃料極から排出される燃料極側出ガスの少なくとも一方の流路に設置され、該燃料ガスおよび該燃料極側出ガスの少なくとも一方の過酸化水素濃度を低下させる脱過酸化水素処理手段、の少なくとも一方と、を備えることを特徴とする（請求項6に対応）。

【0026】

本発明の燃料電池システムによれば、上述した本発明の燃料電池の運転方法を容易に実施することができる。すなわち、本発明の燃料電池システムは、脱酸素処理手段および脱過酸化水素処理手段の少なくとも一方を備える。これにより、燃料ガス等における酸素濃度や過酸化水素濃度を低く維持することができる。その結果、燃料極側における金属材料の腐食が抑制される。したがって、本発明の燃料電池システムによれば、電池性能の低下を招くことなく、燃料電池を長期間にわたり安定して運転することができる。

【0027】

本発明の燃料電池システムでは、脱酸素処理手段を、酸素を還元処理する触媒とすることができる（請求項7に対応）。また、脱過酸化水素処理手段を、過酸化水素を還元処理する触媒とすることができる（請求項8に対応）。上述したように、燃料ガス等を所定の触媒と接触させることにより、燃料ガス等に含まれる酸素や過酸化水素は分解され水となる

。よって、脱酸素処理手段あるいは脱過酸化水素処理手段を、所定の触媒とすることにより、燃料ガス等の酸素等の濃度を容易に低減することができる。

【0028】

本発明の燃料電池システムでは、さらに、燃料ガスを加湿する燃料極側加湿器を備え、該燃料極側加湿器は、該燃料ガスの酸素濃度を低下させる脱酸素処理手段、および該燃料ガスの過酸化水素濃度を低下させる脱過酸化水素処理手段の少なくとも一方を有する態様を採用することができる（請求項9対応）。本態様では、燃料極側加湿器が脱酸素処理手段および脱過酸化水素処理手段の少なくとも一方を有する。そのため、燃料ガスの加湿と、脱酸素処理等とを一つの装置で行うことができる。つまり、本態様によれば、脱酸素処理等を施すための装置を別途設置することなく、燃料ガス中の酸素等の濃度を低く維持することができる。

10

【0029】

また、上記態様を採用する場合には、燃料極側加湿器の加湿水には、酸素濃度を低下させる脱酸素処理および過酸化水素濃度を低下させる脱過酸化水素処理の少なくとも一方が施されており、該加湿水が脱酸素処理手段および脱過酸化水素処理手段の少なくとも一方となることが望ましい（請求項10対応）。すなわち、予め加湿水の酸素等の濃度を低くしておくことで、加湿水からの酸素等の混入を有効に抑制することができる。また、加湿水の酸素等の濃度が低いため、燃料極側加湿器における金属イオンの溶出も抑制される。なお、本態様における脱酸素処理手段および脱過酸化水素手段は、燃料ガスにおける酸素濃度および過酸化水素濃度の上昇を抑制するという消極的な手段の一つである。

20

【0030】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の燃料電池システムの実施形態を詳しく説明する。なお、本発明の燃料電池システムを説明することにより、本発明の燃料電池の運転方法をも説明することとなるため、本実施の形態において、本発明の燃料電池の運転方法については説明を省略する。

【0031】

まず、本発明の一実施形態である燃料電池システムの構成を説明する。図2に、燃料電池システムの概略を示す。図2に示すように、燃料電池システム1は、運転対象となる固体高分子型燃料電池2と、燃料極側加湿器3と、燃料極側気液分離器4と、膜分離処理装置5とを備える。

30

【0032】

固体高分子型燃料電池2は、電極接合体がセパレータを介して複数個積層されて構成される。電極接合体は、電解質膜とその両側に設けられた燃料極および酸素極とからなる。電解質膜は、ナフイオン115（商品名、デュポン社製）製である。燃料極および酸素極は、それぞれ、白金がカーボン粒子に担持された触媒を含む触媒層と、カーボクロスからなる拡散層との二層から構成される。セパレータは、焼成カーボン製である。固体高分子型燃料電池2は、本発明の燃料電池システムを構成する燃料電池に含まれる。

【0033】

固体高分子型燃料電池2の上流側には、水素ポンプ6および空気圧縮機7が設けられている。燃料ガスとしての水素は、水素ポンプ6から水素圧力調整バルブ61、水素吸気バルブ62を介し、後述する燃料極側加湿器3により加湿された後、固体高分子型燃料電池2の燃料極に供給される。酸化剤ガスとしての空気は、酸素極側加湿器71により加湿された後、空気圧縮機7から固体高分子型燃料電池2の酸素極に供給される。

40

【0034】

燃料極側加湿器3は、固体高分子型燃料電池2の上流側に配置される。燃料極側加湿器3は、SUS316L製であり、水素を加湿するための加湿水を有する。加湿水は、酸素濃度を低下させるための減圧処理が施されたイオン交換水である。燃料極側加湿器3に導入された水素は、加湿水中をバブリングして加湿される。加湿水は脱酸素処理手段として機能する。

【0035】

50

燃料極側気液分離器 4 は、固体高分子型燃料電池 2 の下流側に配置される。燃料極側気液分離器 4 には、燃料極で反応に使用されなかった水素等が、燃料極側出ガスとして送られる。燃料極側気液分離器 4 の内周面には、白金がめっきされている。白金は、燃料極側出ガスに含まれる酸素および過酸化水素を還元して水に変換する。白金は、脱酸素処理手段および脱過酸化水素処理手段として機能する。燃料極側気液分離器 4 にて、燃料極側出ガスが水素と燃料極側回収水とに分離される。分離された水素は、水素ポンプを介して再び燃料ガスとして利用される。なお、分離された水素は、バルブの切り替えにより排出される場合もある。

【0036】

膜分離処理装置 5 は、燃料極側気液分離器 4 の下流側に配置される。膜分離処理装置 5 には、燃料極側気液分離器 4 にて分離された燃料極側回収水が送られる。膜分離処理装置 5 は、燃料極側回収水中の溶存酸素濃度を低下させるための中空糸膜を有する。中空糸膜は、ポリ 4-メチルペンテン-1 からなる（大日本インキ化学工業株式会社製）。膜分離処理装置 5 から排出された燃料極側回収水は、回収水ポンプを介して燃料極側加湿器 3 に送られ、加湿水として再利用される。膜分離処理装置 5 は、脱酸素処理手段として機能する。なお、燃料極側気液分離器 4 にて分離された燃料極側回収水は、バルブの切り替えにより、膜分離処理装置 5 に送られず排出される場合もある。

【0037】

一方、酸素極で反応に使用されなかった空気は、酸素極側出ガスとして、固体高分子型燃料電池 2 の下流側に設けられた酸素極側気液分離器 7 2 に送られる。酸素極側出ガスは、酸素極側気液分離器 7 2 にて、空気と酸素極側回収水とに分離される。分離された空気は排出される。また、酸素極で生成した生成水は、酸素極側回収水として酸素極側気液分離器 7 2 に送られる。酸素極側回収水は、空気を加湿するための加湿水として再利用される。なお、酸素極側回収水は、バルブの切り替えにより排出される場合もある。

【0038】

次に、上記燃料電池システムにおける燃料極側のガス等の流れを説明しながら脱酸素処理等について述べる。まず、水素ポンプ 6 から燃料極側加湿器 3 へ水素が導入される。導入された水素は、燃料極側加湿器 3 の加湿水中をバブリングする。加湿水は、減圧処理されている。よって、加湿水の溶存酸素濃度は極めて低い。そのため、水素の酸素濃度は上昇しない。その後、水素は固体高分子型燃料電池 2 の燃料極に供給される。固体高分子型燃料電池 2 では、水素と酸素との電気化学的反応が進行する。燃料極で反応に使用されなかった水素は、燃料極側出ガスとして、燃料極側気液分離器 4 に送られる。ここで、燃料極側出ガスは、水素と燃料極側回収水とに分離される。その際、燃料極側気液分離器 4 の内周面にめっきされた白金の触媒作用により、燃料極側出ガス中の酸素および過酸化水素は還元され水となる。その結果、燃料極側出ガスの酸素濃度および過酸化水素濃度は低下する。燃料極側気液分離器 4 から排出された水素は、再び燃料ガスとして利用される。一方、燃料極側気液分離器 4 から排出された燃料極側回収水は、膜分離処理装置 5 に送られる。燃料極側回収水は中空糸膜により処理される。その結果、燃料極側回収水の酸素濃度はさらに低下する。膜分離処理装置 5 から排出された燃料極側回収水は、燃料極側加湿器 3 に送られ、加湿水として再利用される。

【0039】

本実施の形態によれば、以下に示す効果が得られる。まず、燃料極側加湿器では、酸素濃度が低いため、金属イオンの溶出が抑制される。また、加湿水から燃料ガスへ酸素が混入しないため、燃料ガスの酸素濃度は低く維持される。よって、燃料ガスの流路となる配管等における金属イオンの溶出も抑制される。一方、燃料極側気液分離器にて、燃料極側出ガスの酸素濃度および過酸化水素濃度が低減される。そのため、燃料極側気液分離器や、燃料極側出ガスの流路となる配管等における金属イオンの溶出は抑制される。また、燃料極側出ガス中の水素を、燃料ガスとして再利用した場合であっても、金属イオンの溶出を促進させることはない。さらに、過酸化水素が少ないため、過酸化水素ラジカルの生成も抑制され、電解質等の損傷が少ない。また、膜分離処理装置にて、さらに燃料極側回収水

の酸素が除去される。そのため、燃料極側回収水を加湿水として再利用した場合でも、加湿水の酸素濃度は上昇しない。このように、本発明の燃料電池システムでは、燃料ガス等に含まれる酸素等の濃度が極めて低い。そのため、燃料極側における金属材料の腐食は抑制され、長期間運転しても電池性能の低下が少ない。

【0040】

以上、本発明の燃料電池システムの実施形態について説明した。しかし、本発明の燃料電池システムは、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の燃料電池システムは、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

【0041】

すなわち、上記実施形態では、燃料極側出ガスを循環させてシステムを構成した。よって、燃料極側出ガスは、燃料ガスおよび加湿水として再利用される。しかし、本発明の燃料電池システムは、燃料極側出ガスを循環させる上記実施形態に限定されるものではない。燃料極側出ガスをすべて排出するようにシステムを構成してもよい。

【0042】

また、上記実施形態では、運転対象となる燃料電池を固体高分子型燃料電池とした。しかし、運転対象とする燃料電池の種類は、特に限定されるものではない。上述したリン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池、固体酸化物型燃料電池等を採用してもよい。なお、低温で作動する固体高分子型燃料電池を採用した場合には、特に本発明のシステムが有効である。この場合、固体高分子型燃料電池における電解質膜やセパレータの材質、電極構成等は、上記実施形態に限定されるものではない。例えば、電解質膜には、他の全フッ素系あるいは全炭化水素系の高分子膜を用いることができる。また、セパレータには、成形カーボン、あるいはステンレス材料の表面に貴金属や炭素材料を被覆したもの等を用いることができる。さらに、各電極の触媒として、白金以外の種々の触媒を用いることができる。

【0043】

上記実施形態では、燃料ガスと燃料極側出ガスとの両方に、脱酸素処理等を施した。しかし、燃料ガスと燃料極側出ガスとのいずれか一方のみに脱酸素処理等を施す態様を採用してもよい。例えば、燃料極側出ガスを燃料ガスあるいは加湿水として再利用しない場合には、燃料ガスのみに脱酸素処理等を施せばよい。

【0044】

また、上記実施形態では、燃料ガスに脱酸素処理を施した。加えて、燃料極側出ガスに脱酸素処理と脱過酸化水素処理との両方を施した。しかし、燃料ガス等に施す処理の種類および数は、特に限定されるものではない。燃料ガス等に施す処理の種類および数は、燃料極側出ガスの循環の有無等、システムに応じて適宜決定すればよい。例えば、燃料ガスに脱過酸化水素処理のみを施してもよく、燃料極側出ガスに脱酸素処理のみを施してもよい。また、燃料極側回収水を脱酸素処理する膜分離処理装置を省略してもよく、さらに脱過酸化水素処理する装置等を追加してもよい。

【0045】

上記実施形態では、燃料ガスを燃料極側加湿器にて加湿した後、燃料極へ供給した。しかし、燃料ガスを加湿せずに燃料極へ供給してもよい。この場合、燃料ガスを脱酸素処理するには、例えば、燃料ガスの酸素濃度を低下させるための脱酸素処理装置を、燃料電池の上流に別途設置すればよい。なお、燃料ガスを加湿する場合であっても、燃料極側加湿器の上流に脱酸素処理装置等を設置することができる。

【0046】

上記実施形態では、燃料極側加湿器における加湿水、燃料極側気液分離器における白金、および膜分離処理装置が、それぞれ脱酸素処理手段として機能する。また、燃料極側気液分離器における白金は、同時に脱過酸化水素処理手段としても機能する。しかし、脱酸素処理手段および脱過酸化水素処理手段は、上記装置等に限定されるものではない。燃料ガス等の酸素濃度あるいは過酸化水素濃度を低下させるための処理方法に応じて適宜決定す

10

20

30

40

50

ればよい。なお、脱酸素処理手段は、燃料ガス等の酸素濃度を積極的に低下させる手段の他、酸素濃度の上昇を抑制するという消極的な手段であってもよい。過酸化水素処理手段についても同様である。以下、脱酸素処理および脱過酸化水素処理として好適な、種々の処理方法を説明する。

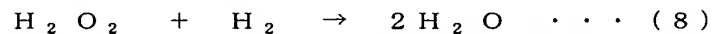
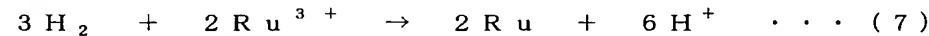
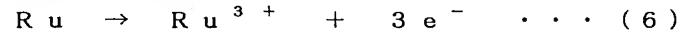
【0047】

(1) 化学的処理

上記実施形態にて示したように、触媒を用いて酸素を還元して脱酸素処理を行うことができる。同様に、触媒を用いて過酸化水素を還元して過酸化水素処理を行うことができる。すなわち、酸素あるいは過酸化水素の酸化還元平衡電位より貴な酸化還元平衡電位をもつ元素等を触媒として用いることで、酸素あるいは過酸化水素が水に分解される。本方法は、気体および液体中の酸素濃度あるいは過酸化水素濃度を低減する際に有効である。以下、ルテニウム (Ru) を触媒として用いた場合の、過酸化水素の分解について説明する。

【0048】

上記式 (3) に示した過酸化水素の還元反応 ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) の酸化還元平衡電位は 0.695V (vs. SHE) である。一方、 Ru/Ru^{3+} の酸化還元平衡電位は 0.738V (vs. SHE) である。よって、触媒として Ru を用いた場合には、式 (6)、(7) に示すような Ru/Ru^{3+} の酸化・還元を仲立ちとして、過酸化水素が水に分解される (式 (8) 参照)。



酸素あるいは過酸化水素の酸化還元平衡電位より貴な酸化還元平衡電位をもつ元素等としては、上記 Ru および上記実施形態で使用した白金以外に、例えば、コバルト、セリウム、鉛、マンガン、酸化バナジウム、鉄等がある。よって、これらの元素等を含む触媒層と、燃料ガス等とを接触させることで、燃料ガス等を脱酸素処理等することができる。例えば、燃料ガス等の流路となる配管、加湿器、気液分離器等の内周面に上記触媒層を設ければよい。また、上記触媒層を有する脱酸素処理装置や脱過酸化水素処理装置等を別途設置してもよい。

【0049】

(2) 物理的処理

加湿水あるいは燃料極側回収水を、減圧処理、加熱沸騰処理、膜分離処理、不活性ガスパージ処理等することにより、それらの酸素濃度あるいは過酸化水素濃度を低減することができる。例えば、減圧処理を行う場合には、加湿水等を減圧環境下に保持すればよい。加熱沸騰処理を行う場合には、加湿水等を加熱沸騰させればよい。膜分離処理を行う場合には、加湿水等を酸素等を分離できる膜を用いて処理すればよい。不活性ガスパージ処理を行うには、窒素等の不活性ガスを加湿水等中に通し、脱気すればよい。

【0050】

本発明の燃料電池システムでは、燃料ガス等の酸素等の濃度を低くすることで、燃料極側における金属材料の腐食を抑制した。しかしながら、金属材料の腐食は、フッ化物イオン (F^-) や塩化物イオン (Cl^-) 等の存在により促進されるおそれがある。また、配管等を使用される樹脂シール材から有機物が溶出し、それにより電池性能が低下するおそれもある。したがって、上記脱酸素処理手段および脱過酸化水素手段に加え、 F^- や Cl^- 等の不純物イオンを除去する不純物イオン除去手段、有機物を除去する有機物除去手段等を備えて本発明の燃料電池システムを構成してもよい。これらを組み合わせることで、長期間の運転による電池性能の低下をより抑制することができる。不純物イオン除去手段には、例えば、イオン交換樹脂を備えた装置を用いればよい。有機物除去手段には、例えば、活性炭を備えた装置を用いればよい。なお、脱酸素処理手段等となる上記白金等の触媒を、活性炭に担持させて用いることにより、脱酸素処理手段と有機物除去手段とを兼ねることもできる。

【0051】

10

20

30

40

50

【実施例】

実際に単セルの固体高分子型燃料電池を作製し、図2に示した本発明の実施形態である燃料電池システムにより運転試験を行った。そして、運転試験前後での電圧低下の程度から電池性能を評価した。また、燃料極側加湿器における金属材料の腐食の程度を調査した。以下、固体高分子型燃料電池の作製、運転試験および電池性能の評価等について説明する。

【0052】**〈固体高分子型燃料電池の作製〉**

まず、酸素極および燃料極を作製した。酸素極および燃料極の触媒には、白金がカーボンブラックに担持された触媒を用いた。上記触媒を、電解質であるナフィオン115（商品名、デュポン社製）のアルコール分散液に混合してペースト状とした。このペーストを拡散層となるカーボンクロスの上に塗布、乾燥して、酸素極および燃料極とした。次いで、これら酸素極および燃料極を、ナフィオン115からなる電解質膜（膜厚約50 μ m）の両表面にそれぞれ120℃でホットプレスして電極接合体を形成し、焼成カーボン製のセパレータで挟持して単セルの固体高分子型燃料電池を作製した。

〈固体高分子型燃料電池の運転試験および電池性能の評価等〉

上記作製した固体高分子型燃料電池を用い、図2に示した本発明の燃料電池システムにより運転試験を行った。運転試験では、燃料極側出ガスを循環せず、すべて排出した。なお、本運転試験を実施例の運転試験とする。予備測定として、燃料極側加湿器における加湿水の溶存酸素濃度を測定したところ、加湿水の溶存酸素濃度は0.5ppmであった。また、加湿水の温度を80℃として作動させ、加湿水中の鉄イオン濃度を、誘導結合プラズマ分析法（ICP）により測定した。その結果、加湿水中の鉄イオン濃度は0.05ppm以下であった。また、運転試験前に電流密度を0.84A/cm²として運転し、電圧値を測定しておいた。

【0053】

運転試験は、以下に示す条件で、上記固体高分子型燃料電池を650時間運転することにより行った。燃料極には、バブラ温度80℃、背圧約0.05MPa、ストイキ値の1.5倍量の水素を供給した。酸素極には、バブラ温度70℃、背圧約0.05MPa、ストイキ値の1.5倍量の空気を供給した。また、作動温度を80℃、電流密度を0.1A/cm²とした。運転試験後、電流密度を0.84A/cm²として再度運転し、電圧値を測定した。そして、運転試験前の電圧値からの低下量を求めた。

【0054】

一方、比較のため、燃料極側加湿器における加湿水を変更して運転試験を行った。本運転試験を比較例の運転試験とする。比較例の運転試験は、加湿水を変更した点を除き、すべて実施例の運転試験と同様に行った。比較例の運転試験では、加湿水として、減圧処理が施されていないイオン交換水を用いた。この加湿水の溶存酸素濃度は6ppmであった。また、加湿水の温度を80℃として作動させた時の加湿水中の鉄イオン濃度は0.1ppmであった。

【0055】

上記二つの運転試験の結果、実施例の運転試験における電圧低下量は、比較例の運転試験における電圧低下量と比べて、約半分であった。これは、実施例の運転試験では、電池性能の低下が抑制されたことを示すものである。また、燃料極側加湿器内を目視で観察した結果、実施例の運転試験で用いた燃料極側加湿器では、喫水線および溶接箇所における金属材料の腐食はほとんど見られなかった。一方、比較例の運転試験で用いた燃料極側加湿器では、喫水線および溶接箇所において金属材料が腐食した痕跡が見られた。この結果から明らかなように、実施例の運転試験では、加湿水の酸素濃度が低いため、燃料極側加湿器における金属材料の腐食が効果的に抑制された。

【0056】

以上より、本発明の燃料電池システムによれば、燃料極側における金属材料の腐食を抑制することができ、電池性能の低下を招くことなく、燃料電池を長期間にわたり運転するこ

とができることが確認できた。

【0057】

【発明の効果】

本発明の燃料電池の運転方法では、燃料ガスおよび燃料極側出ガスの少なくとも一方に、酸素濃度を低下させる脱酸素処理、および過酸化水素濃度を低下させる脱過酸化水素処理の少なくとも一方を施す。これにより、燃料極側における金属材料の腐食が抑制される。したがって、本発明の燃料電池の運転方法によれば、燃料電池を長期間運転した場合であっても、電池性能の低下は少ない。また、本発明の燃料電池システムによれば、上記本発明の燃料電池の運転方法を簡便に実施することができる。したがって、本発明の燃料電池の運転システムによれば、電池性能の低下を招くことなく、燃料電池を長期間にわたり安定して運転することができる。

10

【図面の簡単な説明】

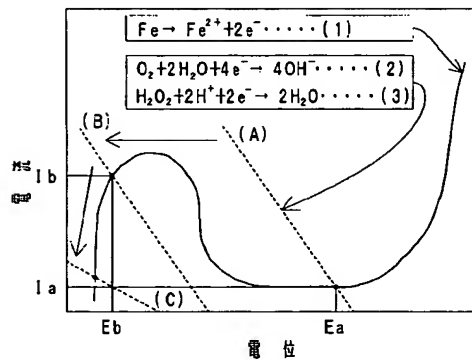
【図1】ステンレス材料の電流－電位曲線を模式的に示す。

【図2】本発明の一実施形態である燃料電池システムの概略を示す。

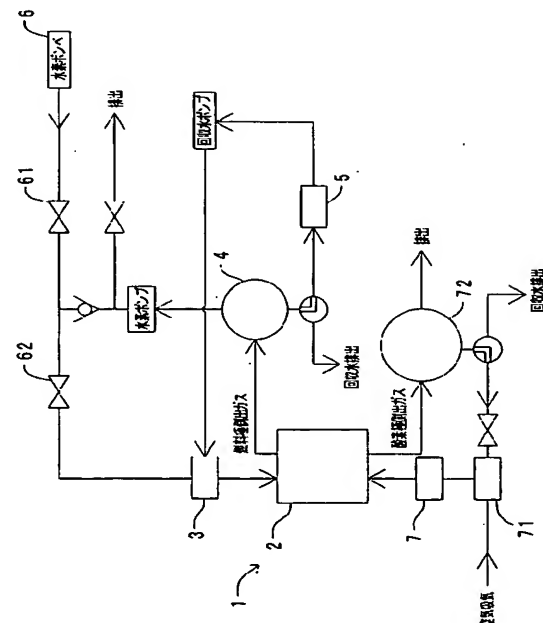
【符号の説明】

- 1：燃料電池システム 2：固体高分子型燃料電池
 3：燃料極側加湿器 4：燃料極側気液分離器 5：膜分離処理装置
 6：水素ポンプ 61：水素圧力調整バルブ 62：水素吸気バルブ
 7：空気圧縮機 71：酸素極側加湿器 72：酸素極側気液分離器

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 剛

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 越智 勉

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA06

5H027 AA06 BA16 BA19

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

It is the operating method of the fuel cell with which the laminating of two or more electrode zygotes which consist of an electrolyte fastened between the fuel electrode with which the fuel gas containing hydrogen is supplied, the oxygen pole to which the oxidant gas containing oxygen is supplied, and this fuel electrode and this oxygen pole was carried out, and they were constituted through the separator, The operating method of the fuel cell characterized by performing either [at least] deoxidation processing to which an oxygen density is reduced in either [at least] said fuel gas or the fuel electrode side appearance gas discharged from said fuel electrode, or dehydrogen-peroxide processing in which hydrogen-peroxide concentration is reduced.

[Claim 2]

Said deoxidation processing is the operating method of the fuel cell according to claim 1 which is reduction processing of the oxygen by the catalyst.

[Claim 3]

Said dehydrogen-peroxide processing is the operating method of the fuel cell according to claim 1 which is reduction processing of the hydrogen peroxide by the catalyst.

[Claim 4]

After humidifying said fuel gas with a fuel electrode side humidifier, it is supplied to said fuel electrode, The operating method of a fuel cell according to claim 1 which performs either [at least] said deoxidation processing or said dehydrogen-peroxide processing to this fuel gas in this fuel electrode side humidifier.

[Claim 5]

The operating method of a fuel cell according to claim 4 which at least one side of dehydrogen-peroxide processing to which the deoxidation processing and hydrogen-peroxide concentration to which an oxygen density is reduced are reduced is given to the humidification water of a fuel electrode side humidifier in the first half, and performs either [at least] said deoxidation processing or said dehydrogen-peroxide processing to fuel gas by humidifying with this humidification water in the first half.

[Claim 6]

The fuel cell with which the laminating of two or more electrode zygotes which consist of an electrolyte fastened between the fuel electrode with which the fuel gas containing hydrogen is supplied, the oxygen pole to which the oxidant gas containing oxygen is supplied, and this fuel electrode and this oxygen pole was carried out, and they were constituted through the separator, a deoxidation processing means for it to be installed in one [at least] passage of the fuel electrode side appearance gas discharged from said fuel gas and said fuel electrode, and to reduce one [at least] oxygen density of this fuel gas and this fuel electrode side appearance gas -- and At least one side of dehydrogen-peroxide processing means ** to which it is installed in one [at least] passage of the fuel electrode side appearance gas discharged from said fuel gas and said fuel electrode, and one [at least] hydrogen-peroxide concentration of this fuel gas and this fuel electrode side appearance gas is reduced,

Preparation ***** system.

[Claim 7]

Said deoxidation processing means is a fuel cell system according to claim 6 which is the catalyst which carries out reduction processing of the oxygen.

[Claim 8]

Said dehydrogen-peroxide processing means is a fuel cell system according to claim 6 which is the catalyst

which carries out reduction processing of the hydrogen peroxide.

[Claim 9]

Furthermore, it has the fuel electrode side humidifier which humidifies said fuel gas,

This fuel electrode side humidifier is a fuel cell system according to claim 6 which has either [at least] a deoxidation processing means to reduce the oxygen density of this fuel gas, or a dehydrogen-peroxide processing means to reduce the hydrogen-peroxide concentration of this fuel gas.

[Claim 10]

The fuel cell system according to claim 9 by which at least one side of dehydrogen-peroxide processing which reduces the deoxidation processing and hydrogen-peroxide concentration to which an oxygen density is reduced in the humidification water of a fuel electrode side humidifier is given in the first half, and this humidification water becomes either [at least] said deoxidation processing means or said dehydrogen-peroxide processing means.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the operating method and fuel cell system of a fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Generating efficiency is high, the fuel cell which generates the electrical and electric equipment according to the electrochemical reaction of gas has clean gas discharged, and there is very little effect to an environment. Therefore, various applications, such as an object for a generation of electrical energy and a power source for automobiles of low pollution, are expected in recent years. A fuel cell can be classified according to the electrolyte, for example, the phosphoric acid fuel cell, the fused carbonate fuel cell, the solid acid ghost mold fuel cell, the polymer electrolyte fuel cell, etc. are known.

[0003]

Especially, a polymer electrolyte fuel cell can be operated at about 80-degree C low temperature, and has big power density. A polymer electrolyte fuel cell usually uses a poly membrane with proton conductivity as an electrolyte. The electrode of a pair which turns into a fuel electrode and an oxygen pole, respectively is prepared in the both sides of the poly membrane used as an electrolyte, and an electrode zygote is constituted. The single cel which pinched this electrode zygote with the separator serves as a generation-of-electrical-energy unit. And fuel gas, such as hydrogen and a hydrocarbon, is supplied to a fuel electrode, oxidant gas, such as oxygen and air, is supplied to an oxygen pole, respectively, and it generates electricity according to the electrochemical reaction in the three-phase zone of gas, an electrolyte, and an electrode. The poly membrane used as an electrolyte has proton conductivity, where water is contained. In order to maintain the proton conductivity of a poly membrane, after fuel gas and oxidant gas are humidified with a humidifier, respectively, they are usually supplied to each electrode.

[0004]

On the oxygen pole of a fuel cell, water generates by the cell reaction. Generation water moves between two electrodes and is discharged by electroendosmose and diffusion from a fuel electrode and an oxygen pole. Generally, in a fuel cell system, metallic materials, such as a corrosion resistance high stainless steel ingredient, are used as an ingredient of equipments, such as piping used as passage, such as fuel gas, and a manifold, a humidifier. However, the corrosion of the so-called metallic material in which a metal ion is eluted to humidification water or generation water may arise from the metallic material used for piping etc. depending on the operational status of a cell.

[0005]

For example, in a polymer electrolyte fuel cell, the eluted metal ion carries out the ion exchange to the proton of the sulfonic group in the macromolecule which constitutes an electrolyte and an electrode. Thereby, the proton conductivity of a poly membrane is checked and resistance of an electrolyte membrane increases. Moreover, the electrochemical reaction in an electrode is also checked. Consequently, the cell engine performance will fall by prolonged operation.

[0006]

Moreover, the eluted metal ion is returned with a fuel electrode, it deposits as a metal or there is also a possibility of becoming a hydroxide and an oxide and depositing to the oxygen pole. If a metal etc. deposits in an electrode, an electrode surface product will decrease and electrochemical reaction will be checked. Therefore, polarization of a cell increases and the cell engine performance falls like the above.

[0007]

Thus, in a fuel cell, the endurance in prolonged operation poses a problem. As an attempt which raises the endurance of a fuel cell, the method of recovering the cell engine performance is indicated by operation with a heavy load, washing by the acidic solution, etc. (for example, patent reference 1 reference.).

[0008]

[Patent reference 1]

JP,2001-85037,A

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, the method of recovery indicated by the above-mentioned patent reference 1 is an approach of recovering the fuel cell with which the cell engine performance fell. That is, in prolonged operation of a fuel cell, it is not the approach of controlling cell performance degradation positively.

[0010]

As a result of repeating various examination so that this invention person may raise the endurance of a fuel cell, the corrosion of the metallic material by the side of a fuel electrode acquired the knowledge of being related to the endurance of a fuel cell. Here, a "fuel electrode side" is a concept containing a series of equipments arranged at the upstream and the downstream of a fuel electrode, such as piping and the humidifier used as the passage of the fuel electrode side appearance gas discharged from fuel gas and a fuel electrode, and a vapor-liquid-separation machine. The fuel electrode side serves as reducing atmosphere. Therefore, corrosive [by the side of a fuel electrode] was conventionally considered to be small compared with corrosive [by the side of an oxygen pole]. That is, corrosion of the metallic material by the side of a fuel electrode was seldom made an issue of. However, even if this invention person was reducing atmosphere, he found out that the corrosion of a metallic material may be promoted. For example, under the predetermined conditions in reducing atmosphere, the passive state film of the front face of a stainless steel ingredient will be in an unstable condition, and a corrosion rate will become large.

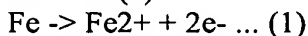
[0011]

This invention is being made based on the above-mentioned knowledge and controlling the corrosion of the metallic material by the side of a fuel electrode, and even when it operates for a long period of time, it makes it a technical problem for cell performance degradation to offer the operating method of few fuel cells. Moreover, let it be a technical problem to offer such a fuel cell system.

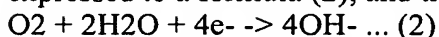
[0012]

[Means for Solving the Problem]

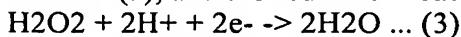
this invention person considered the corrosion mechanism of the metallic material by the side of a fuel electrode as follows. For example, oxidation reaction of a stainless steel ingredient is expressed with a formula (1).



On the other hand, when oxygen exists in fuel gas etc., it will be returned so that the oxygen may be expressed to a formula (2), and the reduction reaction of corrosion will be taken charge of.



Moreover, in the usual cell reaction, water is generated from hydrogen and oxygen. However, reduction of the oxygen in an oxygen pole stops at 2 electronic reactions, and a hydrogen peroxide may be generated by the service condition of a fuel cell etc. The generated hydrogen peroxide moves to a fuel electrode from an oxygen pole with generation water and the oxygen which carried out cross leak. Therefore, a hydrogen peroxide may mix into the fuel electrode side appearance gas discharged from a fuel electrode. The hydrogen peroxide in fuel electrode side appearance gas will be returned so that it may be expressed with a formula (3), and the reduction reaction of corrosion will be taken charge of like oxygen.



Thus, under existence of oxygen etc., the corrosion of a stainless steel ingredient advances with the mixed potential of the above-mentioned formula (1), and a formula (2) and a formula (3).

[0013]

The current-potential curve of a stainless steel ingredient is typically shown in drawing 1. Since the passive state film will be formed in a front face if a certain potential is exceeded although a current increases with the rise of potential with a stainless steel ingredient as the drawing 1 solid line shows, a current becomes small rapidly. For example, in an oxidizing atmosphere, since the partial pressure of oxygen is high, the potential-current curve of reduction reactions, such as oxygen, becomes like a broken line (A). Therefore, the corrosion potential (E_a) decided by mixed potential of iron oxidation reaction and reduction reactions, such as oxygen, serves as **, and the corrosion current (I_a) of corrosion potential is small. On the other

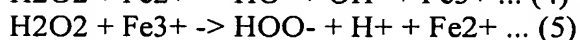
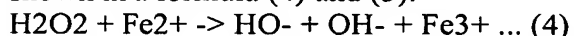
hand, in reducing atmosphere like a fuel electrode side, the potential-current curve of reduction reactions, such as oxygen, shifts to **** potential, and becomes like a broken line (B). Therefore, the corrosion potential (Eb) decided by mixed potential of iron oxidation reaction and reduction reactions, such as oxygen, serves as **, and corrosion current (Ib) becomes large. That is, in the reducing atmosphere according to which oxygen etc. exists in a minute amount, it turns out that the corrosion rate of a stainless steel ingredient is large.

[0014]

However, when oxygen etc. is lessened further, the potential-current curve of reduction reactions, such as oxygen, shifts to still more **** potential, and becomes like a broken line (C). Consequently, corrosion current (Ic) becomes small. That is, if oxygen and the hydrogen peroxide which are contained in fuel gas or fuel electrode side appearance gas are lessened as much as possible, it will be thought that the corrosion of a metallic material can be controlled.

[0015]

Moreover, it decomposes under existence of a metal ion and a hydrogen peroxide serves as a radical, as shown in a formula (4) and (5).



An electrode, an electrolyte, a separator, etc. are considered to receive damage by the generated radical. Therefore, also in order to control the cell performance degradation by radical generating, to remove a hydrogen peroxide as much as possible is desired.

[0016]

The fuel electrode with which the fuel gas with which the operating method of the fuel cell of this invention contains hydrogen is supplied, It is the operating method of the fuel cell with which the laminating of two or more electrode zygotes which consist of an electrolyte fastened between the oxygen pole to which the oxidant gas containing oxygen is supplied, and this fuel electrode and this oxygen pole was carried out, and they were constituted through the separator. It is characterized by performing either [at least] deoxidation processing to which an oxygen density is reduced in either [at least] said fuel gas or the fuel electrode side appearance gas discharged from said fuel electrode, or dehydrogen-peroxide processing in which hydrogen-peroxide concentration is reduced (it corresponds to claim 1).

[0017]

That is, in the operating method of this invention, concentration [on the other hand / ("oxygen etc. is called" suitably hereafter.) / at least] of the oxygen and the hydrogen peroxide with which fuel gas and fuel electrode side appearance gas are contained on the other hand ("fuel gas etc. is called" suitably hereafter.) at least is made as low as possible, and a fuel cell is operated. "Deoxidation processing" in the operating method of this invention also includes negative processing in which the rise of an oxygen density besides [to which oxygen densities, such as fuel gas, are reduced positively] processing is controlled. Similarly, "dehydrogen-peroxide processing" also includes negative processing in which the rise of hydrogen-peroxide concentration besides [to which hydrogen-peroxide concentration, such as fuel gas, is reduced positively] processing is controlled.

[0018]

The oxygen of a minute amount may be contained in fuel gas by the purity. Moreover, humidification underwater dissolved oxygen may mix in fuel gas. Furthermore, oxygen may mix in fuel gas from piping, the resin seal section, etc. Therefore, the oxygen density of fuel gas is low maintainable by performing deoxidation processing to fuel gas. Consequently, the corrosion of the metallic material by the side of a fuel electrode can be controlled effectively.

[0019]

Moreover, the hydrogen taken out by vapor liquid separation may be again used as fuel gas from the fuel electrode side appearance gas discharged from a fuel electrode. In this case, it is effective, if it gives on the other hand ("deoxidation processing etc. is called" suitably hereafter.) to fuel electrode side appearance gas even if there are little deoxidation processing and dehydrogen-peroxide processing. As mentioned above, there is a possibility that the hydrogen peroxide may be contained in addition to oxygen in fuel electrode side appearance gas. Therefore, concentration, such as oxygen of fuel electrode side appearance gas, can be made low by performing deoxidation processing etc. to fuel electrode side appearance gas. Consequently, the corrosion of the metallic material by the side of a fuel electrode can be controlled effectively. Moreover, since the radical formation from a hydrogen peroxide is also controlled by performing dehydrogen-peroxide processing, the damage on electrolytic etc. decreases. In addition, it is also the same as when deoxidation

processing etc. is performed to the fuel gas with which fuel electrode side appearance gas joined.

[0020]

By performing deoxidation processing etc. to fuel electrode side appearance gas, concentration, such as oxygen in the fuel electrode side recycled water taken out from fuel electrode side appearance gas by vapor liquid separation, can also be made low. In this case, deoxidation processing etc. may be carried out in the state of the gas which contains moisture for fuel electrode side appearance gas, and deoxidation processing etc. may carry out the fuel electrode side recycled water obtained by carrying out vapor liquid separation of the fuel electrode side appearance gas. It becomes possible from this to reuse fuel electrode side recycled water as humidification water. In addition, the "fuel electrode side appearance gas" in this specification is a concept containing both gases, such as hydrogen, and fuel electrode side recycled water.

[0021]

Thus, according to the operating method of the fuel cell of this invention, since the corrosion of the metallic material by the side of a fuel electrode can be controlled effectively, even if it is the case where it operates for a long period of time, there is little cell performance degradation.

[0022]

In the operating method of the fuel cell of this invention, reduction processing of the oxygen by the catalyst is employable as deoxidation processing (it corresponds to claim 2). Moreover, reduction processing of the hydrogen peroxide by the catalyst is employable as dehydrogen-peroxide processing (it corresponds to claim 3). Although explained in detail later, by contacting fuel gas etc. for a predetermined catalyst, it is decomposed and oxygen and the hydrogen peroxide which are contained in fuel gas etc. serve as water. Therefore, concentration, such as oxygen, such as fuel gas, can be easily reduced by using a catalyst.

[0023]

In the operating method of the fuel cell of this invention, after humidifying fuel gas with a fuel electrode side humidifier, a fuel electrode can be supplied and the mode which performs either [at least] deoxidation processing or dehydrogen-peroxide processing to this fuel gas can be adopted in this fuel electrode side humidifier (it corresponds to claim 4). As mentioned above, in order to maintain the proton conductivity of a poly membrane used as an electrolyte, after humidifying fuel gas, with a polymer electrolyte fuel cell, a fuel electrode is supplied in many cases. In this case, there is a possibility that oxygen may mix in fuel gas from the humidification water of a fuel electrode side humidifier. Moreover, in reusing fuel electrode side appearance gas as fuel gas or humidification water, a possibility of mixing in fuel gas also has the oxygen or the hydrogen peroxide in fuel electrode side appearance gas. In this mode, deoxidation processing etc. is performed to fuel gas in a fuel electrode side humidifier. Therefore, one equipment can perform deoxidation processing etc. with humidification of fuel gas. That is, concentration, such as oxygen in fuel gas, can be maintained low, without installing the equipment for performing deoxidation processing etc. separately.

[0024]

Moreover, when adopting the above-mentioned mode which humidifies fuel gas, it is desirable to perform either [at least] deoxidation processing or dehydrogen-peroxide processing to fuel gas by giving at least one side of dehydrogen-peroxide processing to which the deoxidation processing and hydrogen-peroxide concentration to which an oxygen density is reduced are reduced to the humidification water of a fuel electrode side humidifier, and humidifying with this humidification water (it corresponds to claim 5). That is, mixing of the oxygen from humidification water etc. can be effectively controlled by making concentration, such as oxygen of humidification water, low beforehand. Moreover, since concentration, such as oxygen of humidification water, is low, the elution of the metal ion in a fuel electrode side humidifier is also controlled. In addition, the deoxidation processing in this mode etc. is one of the negative processings in which the rise of concentration, such as oxygen in fuel gas, is controlled.

[0025]

The fuel electrode with which the fuel gas with which the fuel cell system of this invention contains hydrogen is supplied, The fuel cell with which the laminating of two or more electrode zygotes which consist of an electrolyte fastened between the oxygen pole to which the oxidant gas containing oxygen is supplied, and this fuel electrode and this oxygen pole was carried out, and they were constituted through the separator, It is installed in one [at least] passage of the fuel electrode side appearance gas discharged from said fuel gas and said fuel electrode. A deoxidation processing means to reduce one [at least] oxygen density of this fuel gas and this fuel electrode side appearance gas, And it is installed in one [at least] passage of the fuel electrode side appearance gas discharged from said fuel gas and said fuel electrode. It is characterized by having at least one side of dehydrogen-peroxide processing means ** to which one [at least] hydrogen-peroxide concentration of this fuel gas and this fuel electrode side appearance gas is

reduced (it corresponds to claim 6).

[0026]

According to the fuel cell system of this invention, the operating method of the fuel cell of this invention mentioned above can be enforced easily. That is, the fuel cell system of this invention is equipped with either [at least] a deoxidation processing means or a dehydrogen-peroxide processing means. Thereby, the oxygen density and hydrogen-peroxide concentration in fuel gas etc. are low maintainable. Consequently, the corrosion of the metallic material by the side of a fuel electrode is controlled. Therefore, according to the fuel cell system of this invention, without causing cell performance degradation, over a long period of time, it is stabilized and a fuel cell can be operated.

[0027]

A deoxidation processing means can be made into the catalyst which carries out reduction processing of the oxygen in the fuel cell system of this invention (it corresponds to claim 7). Moreover, a dehydrogen-peroxide processing means can be made into the catalyst which carries out reduction processing of the hydrogen peroxide (it corresponds to claim 8). As mentioned above, by contacting fuel gas etc. for a predetermined catalyst, it is decomposed and oxygen and the hydrogen peroxide which are contained in fuel gas etc. serve as water. Therefore, concentration, such as oxygen, such as fuel gas, can be easily reduced by making a deoxidation processing means or a dehydrogen-peroxide processing means into a predetermined catalyst.

[0028]

In the fuel cell system of this invention, it can have further the fuel electrode side humidifier which humidifies fuel gas, and the mode which has either [at least] a deoxidation processing means to reduce the oxygen density of this fuel gas, or a dehydrogen-peroxide processing means to reduce the hydrogen-peroxide concentration of this fuel gas can be used for this fuel electrode side humidifier (claim 9 correspondence). In this mode, a fuel electrode side humidifier has either [at least] a deoxidation processing means or a dehydrogen-peroxide processing means. Therefore, one equipment can perform deoxidation processing etc. with humidification of fuel gas. That is, concentration, such as oxygen in fuel gas, can be maintained low, without installing the equipment for performing deoxidation processing etc. separately according to this mode.

[0029]

Moreover, when adopting the above-mentioned mode, it is desirable to give at least one side of dehydrogen-peroxide processing to which the deoxidation processing and hydrogen-peroxide concentration to which an oxygen density is reduced are reduced to the humidification water of a fuel electrode side humidifier, and for this humidification water to become either [at least] a deoxidation processing means or a dehydrogen-peroxide processing means (claim 10 correspondence). That is, mixing of the oxygen from humidification water etc. can be effectively controlled by making concentration, such as oxygen of humidification water, low beforehand. Moreover, since concentration, such as oxygen of humidification water, is low, the elution of the metal ion in a fuel electrode side humidifier is also controlled. In addition, the deoxidation processing means and dehydrogen-peroxide means in this mode are one of the negative means to control the rise of the oxygen density in fuel gas, and hydrogen-peroxide concentration.

[0030]

[Embodiment of the Invention]

Below, the operation gestalt of the fuel cell system of this invention is explained in detail. In addition, in order for by explaining the fuel cell system of this invention to also explain the operating method of the fuel cell of this invention, in the gestalt of this operation, explanation is omitted about the operating method of the fuel cell of this invention.

[0031]

First, the fuel cell structure of a system which is 1 operation gestalt of this invention is explained. The outline of a fuel cell system is shown in drawing 2 . As shown in drawing 2 , the fuel cell system 1 is equipped with the polymer electrolyte fuel cell 2 used as the candidate for operation, the fuel electrode side humidifier 3, the fuel electrode side vapor-liquid-separation machine 4, and the membrane-separation processor 5.

[0032]

The laminating of two or more electrode zygotes is carried out through a separator, and a polymer electrolyte fuel cell 2 is constituted. An electrode zygote consists of the fuel electrode and oxygen pole which were established in an electrolyte membrane and its both sides. An electrolyte membrane is a product made from Nafion 115 (a trade name, Du Pont make). A fuel electrode and an oxygen pole consist of

bilayers of the catalyst bed in which platinum includes the catalyst supported by the carbon particle, and the diffusion layer which consists of a carbon cross, respectively. A separator is a product made from baking carbon. A polymer electrolyte fuel cell 2 is contained in the fuel cell which constitutes the fuel cell system of this invention.

[0033]

The hydrogen bomb 6 and the air compressor 7 are formed in the upstream of a polymer electrolyte fuel cell 2. After the hydrogen as fuel gas is humidified with the fuel electrode side humidifier 3 later mentioned through the hydrogen pressure force modulating valve 61 and the hydrogen intake valve 62 from the hydrogen bomb 6, it is supplied to the fuel electrode of a polymer electrolyte fuel cell 2. After the air as oxidant gas is humidified with the oxygen pole side humidifier 71, it is supplied to the oxygen pole of a polymer electrolyte fuel cell 2 from an air compressor 7.

[0034]

The fuel electrode side humidifier 3 is arranged at the upstream of a polymer electrolyte fuel cell 2. The fuel electrode side humidifier 3 is a product made from SUS316L, and has humidification water for humidifying hydrogen. Humidification water is ion exchange water with which reduced pressure processing for reducing an oxygen density was performed. The hydrogen introduced into the fuel electrode side humidifier 3 carries out bubbling of the humidification underwater, and is humidified. Humidification water functions as a deoxidation processing means.

[0035]

The fuel electrode side vapor-liquid-separation machine 4 is arranged at the downstream of a polymer electrolyte fuel cell 2. The hydrogen which was not used for the reaction with a fuel electrode is sent to the fuel electrode side vapor-liquid-separation machine 4 as fuel electrode side appearance gas. Platinum is galvanized by the inner skin of the fuel electrode side vapor-liquid-separation machine 4. Platinum returns the oxygen and the hydrogen peroxide which are contained in fuel electrode side appearance gas, and changes them into water. Platinum functions as a deoxidation processing means and a dehydrogen-peroxide processing means. Fuel electrode side appearance gas is separated into hydrogen and fuel electrode side recycled water by the fuel electrode side vapor-liquid-separation machine 4. The separated hydrogen is again used as fuel gas through a hydrogen pump. In addition, the separated hydrogen may be discharged by the change of a bulb.

[0036]

The membrane-separation processor 5 is arranged at the downstream of the fuel electrode side vapor-liquid-separation machine 4. The fuel electrode side recycled water separated with the fuel electrode side vapor-liquid-separation vessel 4 is sent to the membrane-separation processor 5. The membrane-separation processor 5 has a hollow fiber for reducing the dissolved oxygen concentration in fuel electrode side recycled water. A hollow fiber consists of a Pori 4-methyl pentene -1 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make). The fuel electrode side recycled water discharged from the film membrane-separation processor 5 is sent to the fuel electrode side humidifier 3 through a recycled water pump, and is reused as humidification water. The membrane-separation processor 5 functions as a deoxidation processing means. In addition, by the change of a bulb, the membrane-separation processor 5 may not be sent the fuel electrode side recycled water separated with the fuel electrode side vapor-liquid-separation vessel 4, and it may be discharged.

[0037]

On the other hand, the air which was not used for the reaction on the oxygen pole is sent to the oxygen pole side vapor-liquid-separation machine 72 formed in the downstream of a polymer electrolyte fuel cell 2 as oxygen ***** gas. Oxygen ***** gas is separated into air and oxygen pole side recycled water by the oxygen pole side vapor-liquid-separation machine 72. The separated air is discharged. Moreover, the generation water generated on the oxygen pole is sent to the oxygen pole side vapor-liquid-separation machine 72 as oxygen pole side recycled water. Oxygen pole side recycled water is reused as humidification water for humidifying air. In addition, oxygen pole side recycled water may be discharged by the change of a bulb.

[0038]

Next, deoxidation processing etc. is described, ****(ing) flow, such as gas by the side of the fuel electrode in the above-mentioned fuel cell system. First, hydrogen is introduced from the hydrogen bomb 6 to the fuel electrode side humidifier 3. The introduced hydrogen carries out bubbling of the humidification underwater of the fuel electrode side humidifier 3. Reduced pressure processing of the humidification water is carried out. Therefore, the dissolved oxygen concentration of humidification water is very low. Therefore, the oxygen density of hydrogen does not go up. Then, hydrogen is supplied to the fuel electrode of a polymer

electrolyte fuel cell 2. The electrochemical reaction of hydrogen and oxygen advances in a polymer electrolyte fuel cell 2. The hydrogen which was not used for the reaction with a fuel electrode is sent to the fuel electrode side vapor-liquid-separation machine 4 as fuel electrode side appearance gas. Here, fuel electrode side appearance gas is divided into hydrogen and fuel electrode side recycled water. In that case, it is returned by the catalysis of the platinum galvanized by the inner skin of the fuel electrode side vapor-liquid-separation machine 4, and the oxygen and the hydrogen peroxide in fuel electrode side appearance gas serve as water by it. Consequently, the oxygen density and hydrogen-peroxide concentration of fuel electrode side appearance gas fall. The hydrogen discharged from the fuel electrode side vapor-liquid-separation machine 4 is again used as fuel gas. On the other hand, the fuel electrode side recycled water discharged from the fuel electrode side vapor-liquid-separation machine 4 is sent to the membrane-separation processor 5. Fuel electrode side recycled water is processed by the hollow fiber. Consequently, the oxygen density of fuel electrode side recycled water falls further. The fuel electrode side recycled water discharged from the membrane-separation processor 5 is sent to the fuel electrode side humidifier 3, and is reused as humidification water.

[0039]

According to the gestalt of this operation, the effectiveness taken below is acquired. First, with a fuel electrode side humidifier, since the oxygen density is low, the elution of a metal ion is controlled. Moreover, in order that oxygen may not mix from humidification water to fuel gas, the oxygen density of fuel gas is maintained low. Therefore, the elution of the metal ion in piping used as the passage of fuel gas etc. is also controlled. On the other hand, the oxygen density and hydrogen-peroxide concentration of fuel electrode side appearance gas are reduced with a fuel electrode side vapor-liquid-separation vessel. Therefore, the elution of the metal ion in a fuel electrode side vapor-liquid-separation machine, piping used as the passage of fuel electrode side appearance gas, etc. is controlled. Moreover, even if it is the case where the hydrogen in fuel electrode side appearance gas is reused as fuel gas, elution of a metal ion is not promoted. Furthermore, since there are few hydrogen peroxides, generation of a hydrogen-peroxide radical is also controlled and there is little damage on electrolytic etc. Moreover, the oxygen of fuel electrode side recycled water is further removed by the membrane-separation processor. Therefore, even when fuel electrode side recycled water is reused as humidification water, the oxygen density of humidification water does not go up. Thus, concentration, such as oxygen contained in fuel gas etc. in the fuel cell system of this invention, is very low. Therefore, the corrosion of the metallic material by the side of a fuel electrode has little cell performance degradation, even if it is controlled and operates for a long period of time.

[0040]

In the above, the operation gestalt of the fuel cell system of this invention was explained. However, the fuel cell system of this invention is not limited to the above-mentioned operation gestalt. The fuel cell system of this invention can be carried out with the various gestalten which performed modification which this contractor can make, amelioration, etc. in the range which does not deviate from the summary of this invention.

[0041]

That is, fuel electrode side appearance gas was circulated and the system consisted of above-mentioned operation gestalten. Therefore, fuel electrode side appearance gas is reused as fuel gas and humidification water. However, the fuel cell system of this invention is not limited to the above-mentioned operation gestalt which circulates fuel electrode side appearance gas. A system may be constituted so that all fuel electrode side appearance gas may be discharged.

[0042]

Moreover, with the above-mentioned operation gestalt, the fuel cell used as the candidate for operation was used as the polymer electrolyte fuel cell. However, especially the class of fuel cell made applicable to operation is not limited. The phosphoric acid fuel cell mentioned above, a fused carbonate fuel cell, a solid acid ghost mold fuel cell, etc. may be adopted. In addition, especially when the polymer electrolyte fuel cell which operates at low temperature is adopted, the system of this invention is effective. In this case, the quality of the material of the electrolyte membrane in a polymer electrolyte fuel cell or a separator, an electrode configuration, etc. are not limited to the above-mentioned operation gestalt. For example, the poly membrane of all other fluorine systems or a total hydrocarbon system can be used for an electrolyte membrane. Moreover, what covered noble metals and a carbon material on the front face of shaping carbon or a stainless steel ingredient can be used for a separator. Furthermore, various catalysts other than platinum can be used as a catalyst of each electrode.

[0043]

With the above-mentioned operation gestalt, deoxidation processing etc. was performed to both fuel gas and fuel electrode side appearance gas. However, the mode which performs deoxidation processing etc. only to either of fuel gas and fuel electrode side appearance gas may be adopted. For example, what is necessary is to perform deoxidation processing etc. only to fuel gas, in not reusing fuel electrode side appearance gas as fuel gas or humidification water.

[0044]

Moreover, with the above-mentioned operation gestalt, deoxidation processing was performed to fuel gas. In addition, both deoxidation processing and dehydrogen-peroxide processing were performed to fuel electrode side appearance gas. However, especially the class and number of processings that are given to fuel gas etc. are not limited. The existence of circulation of fuel electrode side appearance gas etc. should just determine suitably the class and number of processings which are given to fuel gas etc. according to a system. For example, only dehydrogen-peroxide processing may be performed to fuel gas, and only deoxidation processing may be performed to fuel electrode side appearance gas. Moreover, the membrane-separation processor which carries out deoxidation processing of the fuel electrode side recycled water may be omitted, and the equipment which carries out dehydrogen-peroxide processing further may be added.

[0045]

With the above-mentioned operation gestalt, the fuel electrode was supplied, after humidifying fuel gas with a fuel electrode side humidifier. However, a fuel electrode may be supplied, without humidifying fuel gas. In this case, what is necessary is just to install separately the deoxidation processor for reducing the oxygen density of fuel gas in the upstream of a fuel cell, in order to carry out deoxidation processing of the fuel gas. In addition, even if it is the case where fuel gas is humidified, a deoxidation processor etc. can be installed in the upstream of a fuel electrode side humidifier.

[0046]

With the above-mentioned operation gestalt, the humidification water in a fuel electrode side humidifier, the platinum in a fuel electrode side vapor-liquid-separation machine, and a membrane-separation processor function as a deoxidation processing means, respectively. Moreover, the platinum in a fuel electrode side vapor-liquid-separation machine functions on coincidence also as a dehydrogen-peroxide processing means. However, a deoxidation processing means and a dehydrogen-peroxide processing means are not limited to the above-mentioned equipment etc. What is necessary is just to determine suitably according to the art for reducing an oxygen density or hydrogen-peroxide concentration, such as fuel gas. In addition, a deoxidation processing means may be a negative means to control the rise of an oxygen density besides [to which oxygen densities, such as fuel gas, are reduced positively] a means. The same is said of a hydrogen-peroxide processing means. Hereafter, various arts suitable as deoxidation processing and dehydrogen-peroxide processing are explained.

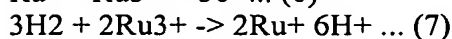
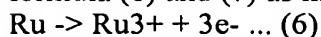
[0047]

(1) Chemical preparation

As the above-mentioned operation gestalt showed, oxygen can be returned using a catalyst and deoxidation processing can be performed. Similarly, a hydrogen peroxide can be returned using a catalyst and hydrogen-peroxide processing can be performed. That is, oxygen or a hydrogen peroxide is disassembled into water by using as a catalyst the element which has **** redox equilibrium potential from the redox equilibrium potential of oxygen or a hydrogen peroxide. In case this approach reduces the oxygen density or hydrogen-peroxide concentration in a gas and a liquid, it is effective. Hereafter, disassembly of a hydrogen peroxide at the time of using a ruthenium (Ru) as a catalyst is explained.

[0048]

The redox equilibrium potential of the reduction reaction ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) of the hydrogen peroxide shown in the above-mentioned formula (3) is 0.695V (vs.SHE). On the other hand, the redox equilibrium potential of Ru/Ru³⁺ is 0.738V (vs.SHE). Therefore, when Ru is used as a catalyst, a hydrogen peroxide is disassembled into water by considering oxidation and reduction of Ru/Ru³⁺ as shown in a formula (6) and (7) as intermediation (refer to formula (8)).



As an element which has **** redox equilibrium potential from the redox equilibrium potential of oxygen or a hydrogen peroxide, there are cobalt, a cerium, lead, manganese, a vanadium oxide, iron, etc. in addition to the platinum used with Above Ru and the above-mentioned operation gestalt. Therefore, deoxidation processing etc. can carry out fuel gas etc. by contacting fuel gas etc. to the catalyst bed containing these

elements etc. For example, what is necessary is just to prepare the above-mentioned catalyst bed in inner skin, such as piping and the humidifier used as passage, such as fuel gas, and a vapor-liquid-separation machine. Moreover, a deoxidation processor, dehydroperoxide removal equipment, etc. which have the above-mentioned catalyst bed may be installed separately.

[0049]

(2) Physical processing

When reduced pressure processing, heating ebullition processing, membrane-separation processing, inert gas purge processing, etc. carry out humidification water or fuel electrode side recycled water, those oxygen densities or hydrogen-peroxide concentration can be reduced. For example, what is necessary is just to hold humidification water etc. under a reduced pressure environment, in performing reduced pressure processing. What is necessary is just to carry out heating ebullition of the humidification water etc., in performing heating ebullition processing. What is necessary is just to process humidification water etc. using the film which can separate oxygen etc., in performing membrane-separation processing. What is necessary is to let inert gas, such as nitrogen, pass in humidification water etc., and just to deaerate it, in order to perform inert gas purge processing.

[0050]

By the fuel cell system of this invention, the corrosion of the metallic material by the side of a fuel electrode was controlled by making concentration, such as oxygen, such as fuel gas, low. However, the corrosion of a metallic material has a possibility that it may be promoted by existence of fluoride ion (F⁻), chloride ion (Cl⁻), etc. Moreover, the organic substance is eluted from the resin sealant used for piping etc., and there is also a possibility that the cell engine performance may fall by that cause. Therefore, in addition to the above-mentioned deoxidation processing means and a dehydrogen-peroxide means, it may have an impurity deionizer means to remove impurity ion, such as F⁻ and Cl⁻, an organic substance removal means to remove the organic substance, etc., and the fuel cell system of this invention may be constituted. By combining these, the cell performance degradation by prolonged operation can be controlled more. What is necessary is just to use equipment equipped with ion exchange resin for an impurity deionizer means. What is necessary is just to use equipment equipped with activated carbon for an organic substance removal means. In addition, it can also serve both as a deoxidation processing means and an organic substance removal means by making activated carbon support the catalyst of the above-mentioned platinum used as a deoxidation processing means etc., and using it.

[0051]

[Example]

The polymer electrolyte fuel cell of a single cel was actually produced, and the fuel cell system which is the operation gestalt of this invention shown in drawing 2 performed the operation test. And the cell engine performance was evaluated from extent of the sag in operation test order. Moreover, extent of the corrosion of the metallic material in a fuel electrode side humidifier was investigated. Hereafter, evaluation of production of a polymer electrolyte fuel cell, an operation test, and the cell engine performance etc. is explained.

[0052]

<Production of a polymer electrolyte fuel cell>

First, the oxygen pole and the fuel electrode were produced. The catalyst with which platinum was supported by carbon black was used for the catalyst of an oxygen pole and a fuel electrode. It mixed to the alcoholic dispersion liquid of Nafion 115 (a trade name, Du Pont make) which is an electrolyte, and the above-mentioned catalyst was made into the shape of a paste. It applied and dried on the front face of the carbon cross used as a diffusion layer, and this paste was used as the oxygen pole and the fuel electrode. Subsequently, the hotpress of these oxygen pole and the fuel electrode was carried out to both the front faces of the electrolyte membrane (about 50 micrometers of thickness) which consists of Nafion 115 at 120 degrees C, respectively, the electrode zygote was formed, it pinched with the separator made from baking carbon, and the polymer electrolyte fuel cell of a single cel was produced.

<The operation test of a polymer electrolyte fuel cell, evaluation of the cell engine performance>, etc.

The fuel cell system of this invention shown in drawing 2 performed the operation test using the polymer electrolyte fuel cell which carried out [above-mentioned] production. In the operation test, it did not circulate through fuel electrode side appearance gas, but all were discharged. In addition, let this operation test be the operation test of an example. When the dissolved oxygen concentration of the humidification water in a fuel electrode side humidifier was measured as preliminary measurement, the dissolved oxygen concentration of humidification water was 0.5 ppm. Moreover, the temperature of humidification water was

operated as 80 degrees C, and humidification underwater iron ion concentration was measured with the inductively-coupled-plasma analysis method (ICP). Consequently, humidification underwater iron ion concentration was 0.05 ppm or less. Moreover, current density was operated as 0.84 A/cm² before the operation test, and the electrical-potential-difference value was measured.

[0053]

Operation tests are the conditions shown below and were performed by operating the above-mentioned polymer electrolyte fuel cell for 650 hours. The hydrogen of the amount of 1.5 times of the bubbler temperature of 80 degrees C, back pressure abbreviation 0.05MPa, and a SUTOIKI value was supplied to the fuel electrode. The air of the amount of 1.5 times of the bubbler temperature of 70 degrees C, back pressure abbreviation 0.05MPa, and a SUTOIKI value was supplied to the oxygen pole. Moreover, operating temperature was made into 80 degrees C, and current density was made into 0.1 A/cm². Current density was again operated as 0.84 A/cm² after the operation test, and the electrical-potential-difference value was measured. And the amount of falls from the electrical-potential-difference value before an operation test was calculated.

[0054]

On the other hand, for the comparison, the humidification water in a fuel electrode side humidifier was changed, and the operation test was performed. Let this operation test be the operation test of the example of a comparison. The operation test of the example of a comparison was altogether performed like the operation test of an example except for the point of having changed humidification water. In the operation test of the example of a comparison, the ion exchange water with which reduced pressure processing is not performed was used as humidification water. The dissolved oxygen concentration of this humidification water was 6 ppm. Moreover, the humidification underwater iron ion concentration when operating the temperature of humidification water as 80 degrees C was 0.1 ppm.

[0055]

The amount of sag in the operation test of an example was abbreviation one half compared with the amount of sag in the operation test of the example of a comparison as a result of the two above-mentioned operation tests. This shows that cell performance degradation was controlled by the operation test of an example. Moreover, as a result of observing the inside of a fuel electrode side humidifier visually, with the fuel electrode side humidifier used by the operation test of an example, most corrosion of the metallic material in a waterline and a welding part was not seen. On the other hand, with the fuel electrode side humidifier used by the operation test of the example of a comparison, the trace which the metallic material corroded in the waterline and the welding part was seen. Since the oxygen density of humidification water was low, in the operation test of an example, the corrosion of the metallic material in a fuel electrode side humidifier was effectively controlled, so that clearly from this result.

[0056]

As mentioned above, it has checked that a fuel cell could be operated over a long period of time, without according to the fuel cell system of this invention, could control the corrosion of the metallic material by the side of a fuel electrode, and causing cell performance degradation.

[0057]

[Effect of the Invention]

In the operating method of the fuel cell of this invention, either [at least] deoxidation processing to which an oxygen density is reduced in either [at least] fuel gas or fuel electrode side appearance gas, or dehydrogen-peroxide processing in which hydrogen-peroxide concentration is reduced is performed. Thereby, the corrosion of the metallic material by the side of a fuel electrode is controlled. Therefore, according to the operating method of the fuel cell of this invention, even if it is the case where a fuel cell is operated for a long period of time, there is little cell performance degradation. Moreover, according to the fuel cell system of this invention, the operating method of the fuel cell of above-mentioned this invention can be enforced simple. Therefore, according to the operation system of the fuel cell of this invention, without causing cell performance degradation, over a long period of time, it is stabilized and a fuel cell can be operated.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The current-potential curve of a stainless steel ingredient is shown typically.

[Drawing 2] The outline of the fuel cell system which is 1 operation gestalt of this invention is shown.

[Description of Notations]

1: Fuel cell system 2: Polymer electrolyte fuel cell

3: Fuel electrode side humidifier 4: Fuel electrode side vapor-liquid-separation machine 5: Membrane-

separation processor

6: Hydrogen bomb 61: Hydrogen pressure force modulating valve 62: Hydrogen intake valve

7: Air compressor 71: Oxygen pole side humidifier 72: Oxygen pole side vapor-liquid-separation machine

[Translation done.]

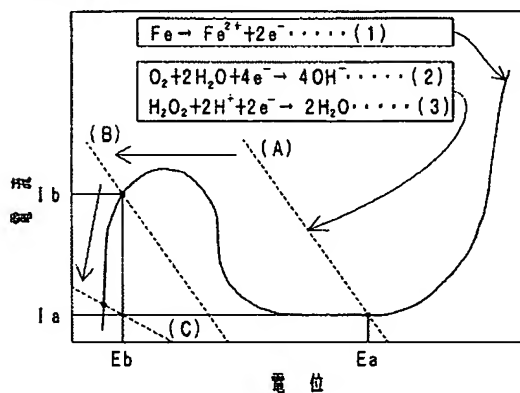
* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

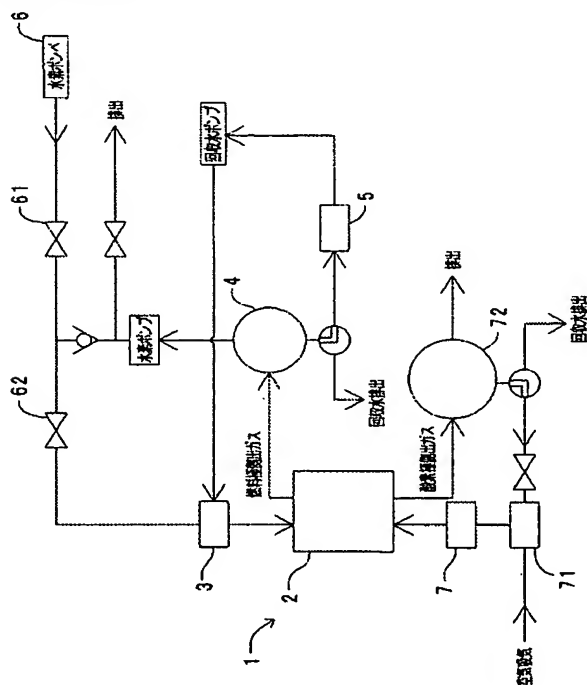
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]